

LAMINATE FOR FORMING IMAGE AND FORMATION OF IMAGE USING THE SAME

Patent Number:

Publication date: 1984-04-20

Inventor(s): IWAMOTO MASAO

Applicant(s): TORAY KK

Requested Patent: JP59069751

Application Number: JP19820179734 19821015

Priority Number(s):

IPC Classification: G03C1/00; G03C5/00; G03F7/00; G03F7/02

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a laminate for a lithographic offset printing plate requiring no dampening water which is protected with a strippable base till the stage for use by laminating the strippable base, photosensitive layer, oil repellent silicone rubber layer and protective cover film in this order.

CONSTITUTION: A binder layer (a) is formed according to need on a strippable base A; thereafter a compsn. soln. to constitute a photosensitive layer is coated thereon and is dried by using an ordinary coater such as a reverse roll coater or a spin coater such as a whirler, whereby a photosensitive layer C for forming image is provided. An adhesive agent (b) is coated and dried thereon by a similar method, if necessary, then a silicon rubber soln. is coated thereon by a similar method and is heat treated for several minutes usually at 100-130 deg.C to cure the soln. thoroughly and to form a silicone rubber layer D. A thin non-tacky polymer layer (c) is provided if necessary. A protective cover film E is laminated thereon, whereby the laminate for forming image is produced.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—69751

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月20日

G 03 C 1/00

7267—2H

5/00

7267—2H

G 03 F 7/00

7124—2H

7/02

1 0 3

7124—2H

発明の数 3

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 画像形成用積層体および画像形成用積層体を
用いる画像形成方法

大津市園山1丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

⑯ 出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

⑰ 特 願 昭57—179734

⑱ 出 願 昭57(1982)10月15日

⑲ 発 明 者 岩本昌夫

明 細 書

1. 発明の名称

画像形成用積層体および画像形成用積層体を用
いる画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 剥離可能な支持体、画像形成用感光層、撥
油性シリコンゴム層および保護カバーフィルム
をこの順に積層してなる画像形成用積層体。

(2) 剥離可能な支持体と画像形成用感光層との
間に粘着剤層が介在することを特徴とする特許請
求の範囲第1項記載の画像形成用積層体。

(3) 画像形成用感光層と撥油性シリコンゴム
層との間に接合剤層が介在することを特徴とする
特許請求の範囲第1項記載の画像形成用積層体。

(4) 撥油性シリコンゴム層と保護カバーフィ
ルムとの間に非粘着性ポリマ薄層が介在すること
を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の画像形
成用積層体。

(5) 剥離可能な支持体と画像形成用感光層との
間に支持体が介在することを特徴とする特許請求

の範囲第1項記載の画像形成用積層体。

(6) 剥離可能な支持体と支持体との間に粘着剤
層が介在することを特徴とする特許請求の範囲第
5項記載の画像形成用積層体。

(7) 支持体と画像形成用感光層との間に接合剤
層が介在することを特徴とする特許請求の範囲第
5項記載の画像形成用積層体。

(8) 剥離可能な支持体、画像形成用感光層、撥
油性シリコンゴム層および保護カバーフィルム
をこの順に積層してなる画像形成用積層体におい
て、

① 剥離可能な支持体を剥離する工程、

② 剥離可能な支持体が剥離されたあとの画像
形成用積層体の支持体のあとに別の支持体を
貼り合わせる工程、

③ シリコンゴム層上の保護カバーフィルム
を除去または除去することなく画像担持のネ
ガまたはポジフィルムを密着させて画像露光
する工程および

④ 保護カバーフィルムが残っている場合はこ

れを除去した後、現像溶剤で処理する工程からなることを特徴とする画像形成用積層体を用いる画像形成方法。

(9) 剝離可能な支持体、画像形成用感光層、撥油性シリコンゴム層および保護カバーフィルムをこの順に積層してなる画像形成用積層体において、

(a) シリコンゴム層上の保護カバーフィルムを除去または除去することなく画像担持のネガまたはポジフィルムを密着させて画像露光する工程、

(b) 保護カバーフィルムが残っている場合はこれを除去した後、現像溶剤で処理する工程、

(c) 剝離可能な支持体を剝離する工程および、

(d) 剝離可能な支持体が剝離されたあとの画像形成用積層体の支持体のあとに別の支持体を貼り合わせる工程からなることを特徴とする画像形成用積層体を用いる画像形成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な画像形成用積層体および画像形

シリコンゴム層がインキ反撥部（非画像部）となることが提案されている。

また、英国特許 0 B 2064803 A や英国特許 0 B 2034911 には支持体に裏打ちされたキノンジアジドからなる光分解型感光層の上にシリコンゴム層を設けた平版印刷版原版にネガフィルムを通して露光し、露光部のシリコンゴム層、場合によつては、感光層も一緒に現像液を用いて除去し、感光層場合によつては支持体を露出せしめて画像部とすることが提案されている。

本発明はこれらを含め今まで提案された画像形成用積層体とは違つた新規な画像形成用積層体である。

すなわち本発明は、剝離可能な支持体、画像形成用感光層、撥油性シリコンゴム層および保護カバーフィルムをこの順に積層してなる画像形成用積層体および該画像形成用積層体を用いる画像形成方法に関するものである。

以下、本発明の画像形成用積層体の一例を図面により説明する。

成用積層体を用いる画像形成方法に関するものである。

感光層、シリコンゴム層からなる画像形成用積層体としては、種々のものが知られているが、なかでも支持体に裏打ちされた感光層上にシリコンゴム層を設けてなる画像形成用積層体としての湿し水不要平版印刷版については、過去にいくつか提案されている。

例えば、USP 3894873 には支持体に裏打ちされた光重合性層の上にシリコンゴム層を設けた平版印刷版原版にポジフィルムを通して露光すると露光部の光接着層が重合して、その上のシリコンゴム層をしつかりと接着させるが、未露光部の光接着層は、その上のシリコンゴム層に対して、もとの弱い接着のまま残っているので、現像液で処理するとシリコンゴム層のみが容易に除去され、その下の親油性の光接着層が露出するが、露光部のシリコンゴム層はその下の光接着層へ接着したけけ残る。印刷版としては光接着層の未露光表面がインキ受容部（画像部）となり、

第1図および第2図は、本発明の画像形成用積層体の一例を表わす概略図である。

まず第1図に示した積層体は、次のようなものである。剝離可能な支持体 A、粘着剤層 a、~~非~~画像形成用感光層（以下感光層という）c、接着剤層 b、シリコンゴム層 D、非粘着性ポリマ薄膜 c、および保護カバーフィルム E をこの順に設けたもので、粘着剤層 a、接着剤層 b、非粘着性ポリマ薄膜 c は必須構成成分ではなく、省略したり、必須成分の中にその機能を付与してカバーすることができる。保護カバーフィルムは機能性表面の保護を目的とし、保管、取扱などでの表面の損傷を防ぐため設けておくことが好ましいが、場合によつては設けなくてもよい。

第2図に示した積層体は次のようなものである。剝離可能な支持体 A、^粘着剤層 a、^結非剝離性の支持体（以下支持体という）B、接着剤層 b、感光層 c、接着剤層 b、シリコンゴム層 D、非粘着性ポリマ薄膜 c および保護カバーフィルム E をこの順に設けたものである。ここで粘着剤層 a、

接着剤層 b、非粘着性ポリマ薄層 c は必須構成成分ではなく、省略したり、必須成分の中にその機能を付与することができる。保護カバーフィルムは、設けておくことが好ましいが場合によつては設けなくてもよい。

本発明の画像形成用積層体は、剝離可能な支持体を有することを特徴とするものである。

剝離可能な支持体は、主として塗布加工で構成する本発明の積層体を加工するときのベース材料となり、使用までの積層体裏面の保護材の役目とする。塗設される感光層、シリコンゴム層、接着剤層はいずれも薄層でありどんなに厚い場合でも数十μ以下であるため、種々の取扱いを便利にするための支持体のもつ作用も重要である。これに用いる材料としては、シート状のプラスチック、金属、織物もの、紙などがあるが、透明性、寸法安定性、加工性、コストなど種々の要件を加味して判断される。プラスチックフィルムとくに多量に安定して生産供給されている二軸延伸ポリエステルフィルムやポリプロピレンフィルムが好まし

い。

また、上記第2図中のBに示されるような非剝離性の支持体は広範囲の材料から選択することができ、透明である必要はない。厚さ硬度などは用途に応じて選択することが可能であり、弾性、クッション性などの機能をこの支持体に与えることもできる。このような非剝離性の支持体としては、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテフタレートなどの汎用プラスチックフィルム、熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーのうすいシート、ゴムのシートあるいは発泡層を有するものや金属箔なども使用できる。

粘着剤層 a は本発明の画像形成用積層体から剝離可能な支持体を剝離したあと、使用目的に応じた場所、材質、構造形態の新たな支持体や基材上に固定するための役割をもつものである。例えば、上記の第1図のような積層体の場合なら、この粘着剤層が直接接する感光層に粘着あるいは接着性能がある場合には省略してよいし、感光層中に粘着あるいは接着機能をはたす成分を添加して用い

ることにより省略することができる。また、第2図に示すような積層体の場合には、支持体Bが設けられているので、上述と同様に剝離可能な支持体Aを除去して、新しい支持体や基材上に固定するために、粘着剤層aを必要とするが、例えば支持体Bが粘着性を有する場合やわずかの加熱などにより融着できる性質を有する場合には粘着剤層は必ずしも必要でない場合もある。

接着剤層 b は支持体Bと感光層との間の接着を保証するために設けるもので、材料相互の性質によつては接着剤層をなしで十分実用に耐える接着性を発揮することができるので必須の構成成分ではない。

感光層 c は、本発明の画像形成用積層体の必須構成成分の一つであり重要な役割を担うものであるが、従来から公知の感光性樹脂を適用することが可能である。これらの感光性樹脂からなる感光層は、活性な光線を照射することにより不溶化または可溶化する層である。

光不溶化型感光性物質の例としては、

- (1) 1分子に不飽和基などを1つ以上有する官能性のモノマやオリゴマーを適当なポリマバインダと混合したもの。
 - (2) 芳香族ジアゾ化合物、芳香族アジド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物を適当なポリマバインダと混合したもの。
 - (3) 既存の高分子に感光性の基をペンダントさせることにより得られる感光性高分子、あるいは、それを改質したもの。
 - (4) ジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物など、いわゆるジアゾ樹脂といわれるもの
- などが挙げられる。

また、光可溶化型感光性物質の例としては、

- (1) ジアゾ化合物の無機塩や有機酸とのコンプレックス、キノンジアジド類などを適当なポリマバインダと混合したもの。
- (2) キノンジアジド類を適当なポリマバインダと結合させた、例えばフェノール・ノボラック樹脂のナフトキノノー1,2-ジアジド-5

ースルホン酸エステルなどが挙げられる。

感光層の厚さは通常0.5～30 μ であり、コスト、施工性、画像性能などから最適値を決めることができる。

接着剤層は、感光層とシリコンゴム層との接着のために適用するが、両者の親和性または接着性成分を感光層および／あるいはシリコンゴム層のいずれかまたは両方に混合使用することなどの方法で、この接着剤層を省くことも可能である。

シリコンゴム層は本画像形成積層体の必須構成成分の一つであり、撥油性であることを特徴としている。用いる撥油性シリコンゴムは湿し水不要平版材の製造で用いられているもので、特公昭44-23042、46-16044、54-26923など、および特開昭55-59466、57-10145などに開示されたものが好ましい。

シリコンゴム層の厚さは1～100 μ 、好ましくは1～50 μ で、薄すぎる場合には、撥油性機能および外的損傷への抵抗性などを十分に果た

すことができず、また厚すぎる場合には、画像形成性が劣り、画像再現性が低下する。

非粘着性ポリマ薄層cは、保護カバーフィルムを除去したのち、画像担持したネガまたはポジフィルムを密着して画像を焼付ける際の作業をやりやすくするため、および露光時に感光層が光分解してガス成分を発生するような場合、そのガスの放散性を改良するために設けられるものである。うすい保護カバーフィルムを用いてその上にネガまたはポジフィルムを適用するケースではこの非粘着性ポリマ薄層は不要である。この場合には、ネガまたはポジフィルムの密着作業の効率をあげるため保護カバーフィルムの上面に凹凸をつけたりする加工を施すことがある。この非粘着性ポリマ薄層は、シリコンゴム層に直接塗設することはできないので、保護カバーフィルムに塗布し、これをシリコンゴム層表面にラミネートして形成する方法が用いられる。

保護カバーフィルムEは、保管、輸送、取扱い中や作業工程での版面損傷を防止するために設け

るもので、一般にはポリプロピレンやポリエステルフィルムを用いる。フィルムの厚さは100 μ 程度以下のものがよい。保護カバーフィルム上にネガまたはポジフィルムをおいて画像露光する場合には可及的に薄いフィルムが望ましい。また、感光層での光による変化が空気中酸素により悪影響を及ぼすような組成のものにおいては、空気（とくに酸素）遮断性のあるもの、たとえばポリエステルフィルムが好ましい。

これらの各層の形成には、種々のコーティング法を用いる。上述したようにシリコンゴム層上の非粘着性ポリマ薄層を直接コーティングできないので、保護カバーフィルムに塗設してラミネートする。

以上説明したような本発明にもとづく画像形成用積層体は、例えば次のようにして製造される。

まず剥離可能な支持体のうえに、必要に応じて粘着剤層を形成したのち、リバースロールコート、エアナイフコート、メーヤバーコートなどの通常のコートあるいはホエーのような回転塗布装

置を用い感光層を構成すべき組成物溶液を塗布、乾燥および必要に応じて熱キュア後、必要ならば該感光層のうえに同様な方法で接着層を塗布、乾燥してからシリコンゴム層を感光層または接着層上に同様な方法で塗布し、通常100～150 $^{\circ}$ の温度で数分間熱処理して、十分に硬化せしめてシリコンゴム層を形成する。必要ならば、保護カバーフィルムを該シリコンゴム層上にラミネーター等を用いカバーすることにより本発明の画像形成用積層体が得られる。

本発明の画像形成用積層体は、以下に示す手順により画像形成し、湿し水不要の平版印刷版材、エッチングあるいはノツキ用レジスト、ディスプレイ用などに使用される。

画像形成の第一の手順は、該積層体の剥離可能な支持体を剥離除去し、画像形成後の用途目的に対応した性能と形態を有する支持体上に貼り合わせる。湿し水不要の平版印刷版材に使用するならば、寸法安定性の良好な100～500 μ のポリエステルフィルムあるいはアルミニウム板、場合によつて

は、印刷機の版胴のシリンダー表面に直接貼り合わせるなどのケースが考えられる。このように、使用時に適した支持体に貼り合わせたのち、露光—現像の工程を経て画像を形成させる。画像形成の方法は、画像担持のネガまたはポジフィルムを保護カバーフィルム上またはこのカバーフィルムを除去した版面に密着させ、感光層に用いた感光材料に最適の波長の光源からの活性光を所定量照射して現像を形成させる。ついで、保護カバーフィルムが残っている場合には、まずそれを除去したあと適当な現像溶剤で、現像処理を行なう。ネガフィルムを通して露光するネガ型では、露光された部分のシリコンゴム層のみまたはシリコンゴム層と感光層の両者がともに溶出される。

画像形成の第二の手順は、上述と同時の露光—現像の工程によりまず画像を形成したのち、剝離性支持体を剝離除去して、使用目的に対応した支持体上に貼り合わせることからなる。

これらの手順で用いる露光—現像を主工程とするいわゆる製版法は、特別なものではなく公知の

方法を適用して行なう。本画像形成用積層体を使用するに当つての新たな使用目的に合つた支持体への貼り合せは、一般にはラミネーターにより実行できる。本積層体が粘着剤層をもつ場合にはそれを利用しない場合には、接着剤を適用することができる。機械的にとりつけることも可能であり、マウンティング用のサドルを用いる方法や非剝離法で薄い支持体層が常磁性材料である場合にはマグネット板やシリンダーと組合せることができる。

シリコンゴム層および感光層の両方が現像処理で除去される組合せの非剝離性で薄い支持体層のない画像形成用積層体の場合には、エッチングやメッキ用のレジストとして有用である。レジスト層が撥油性であり撥水性をも示すシリコンゴム層を有しているため特別優れた効果を示す利点がある。また、同様の画像形成積層体を易染色性支持体上に設置して、染色処理するとシリコンゴム層でカバーされていない部分のみを染色するので、ディスプレイ用材料を作ることができる。

以下に、本発明の態様を実施例を示し説明する

が、これらにより限定されるものではない。

実施例 1

離型処理をした粘着ラベル用の離型紙に粘着剤を塗布し乾燥し、厚さ5μmのポリエステルフィルム（東レ製「ルミラー」）をはり合わせる。この上に、下記組成を有する固形分10重量%溶液（溶媒は酢酸ブチル／酢酸エチルセロソルブ1/1）を塗布し、80℃熱風中で乾燥して厚さ3μmの感光層を設けた。

感光層の組成

イ、アクリル酸エチル／メタクリル酸メチル／アクリル酸の60/30/10重量比共重合体

50重量部

ロ、メタクリル酸グリシジル4モルとキシリレンジアミン1モルの付加反応物

48重量部

ハ、ミヒラー氏ケトン

2重量部

ニ、クリスタルバイオレット

0.2重量部

この感光性樹脂層の上に次の組成を有するシリコンゴム組成物の10重量%溶液（n-ヘキサン溶液）を塗布し、50℃熱風中で乾燥して厚さ

2μmのシリコンゴム層を設けた。

シリコンゴム層の組成

イ、ポリジメチルシロキサン（分子量約8万、両末端OH基）

100重量部

ロ、メチルトリアセトキシシラン

5重量部

ハ、酢酸ジブチルスズ

0.2重量部

つぎに、このシリコンゴム層の上に厚さ10μmのポリエステルフィルム（東レ製「ルミラー」）をラミネートして、画像形成用積層体をえた。

この積層体のカバーフィルムの上にポジフィルムをあてがって減圧密着し、2kWの超高压水銀灯（オーク製作所製）で1mの距離から120秒間露光した。カバーフィルムを取り除いた後、n-ヘキサンをしみこませた綿パッドで版面を軽くこすることによつて、未露光部のシリコンゴム層を除去し画像をえた。

このように画像形成された積層体を、3Mトランスフアキー・システムで用いるラミネーターのゴムローラに貼りつけ、剝離可能な支持体を剝離し、ついで0.2mmのアルミニウム板上に0.3mm

の硬底シヨア A 6 0 の合成ゴム層を重ねた複合基板上にラミネートした。

このようにして形成した新しい複合基板上に感光層とシリコンゴム層とからなる画像形成積層体を設けたものを印刷版として、通常の平台式凸版印刷機に取り付けて、水なし平版用インキ「アルボロ」(東亜色素)を用いてコート紙に直刷り印刷を行なつたところ、全体のインキ着肉状態が良好でシャープな画像を有する印刷物が得られた。

なお、上述の手順をかえ、アルミ/ゴム複合基板上に剝離可能な支持体を除去した画像形成用積層体をラミネートしてから、画像露光—現像処理することにより同様の印刷版材をえることができる。

実施例 2

離型処理した 100 μ 厚さのポリエステルフィルム上に粘着剤を塗布・乾燥し、その上に、エステル化度 45 % のフェノールノボラック樹脂(住友ベークライト製、スミレジン PR 50235)のナフトキノン—1,2—ジアジド—5—スルホン

みが除去され、塗設された“バイロン”200の薄い層はシリコンゴム層上に残る。シリコンゴム層上に“バイロン”200薄膜を完全に転写することをより確実にするため有機チタネート溶液を“バイロン”200薄膜上に塗布することは非常に有効であり、その他の工夫も可能である。

このようにして得られた画像形成用積層体の保護カバーフィルムを除去し、オガフィルムを版面にあてがつて減圧密着し、2 kW のメタルハライドランプ(岩崎電気製アイドルフィン 2000)を用い、1 m の距離から 60 秒露光した。版面を“アイソパー”E (ESSO 製品)とエタノールとの 35/65 (重量比)混合液に浸漬し、綿パッドで軽くこすると、露光部分は容易に除去される。これを実施例 1 と同様に“トランスフアーキー”ラミネートで、0.24 mm 厚のアルミ板に剝離可能な支持体を剝離したのちラミネートする。これを湿し水不要平版材とし、オフセット印刷に用いると画像再現性のすぐれた印刷物がえられた。

またアルミ板の代りに、銅張り積層板にラミネ

ートした。塩化第二鉄水溶液でエッチングするとシリコンゴム層で被覆されていない部分の銅箔がエッチング除去される。

イ。ポリジメチルシロキサン(分子量約 8 万、両末端 OH 基) 100 重量部
ロ。ノチルトリアセトキシシラン 5 重量部
ハ。酢酸ジブチルスズ 0.2 重量部
一方、25 μ 厚の片面マツト化処理をしたポリプロピレンフィルム(東レ“トレフアン”)のマツト化面に“バイロン”200(東洋紡製)を 1 μ 塗設した保護カバーフィルムを作り、これをシリコンゴム層上にラミネートする。この保護カバーフィルムを剝離すると“トレフアン”部分の

ラミネートを先に実施し、露光—現像を後に行なうことによつても上記と同様の結果がえられた。

実施例 3

離型性の良好な二軸延伸したポリプロピレンフィルム(東レ“トレフアン”B0)100 μ 上に次の組成の感光層を乾燥厚さ約 2.6 μ になるように塗設した。

イ。フェノールノボラック樹脂(住友ベークライト製、スミレジン PR 50235)のナフトキノン—1,2—ジアジド—5—スルホン酸エステル(エステル化度 44 %) 100 重量部
ロ。4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート 30 重量部
ハ。ジブチルスズジラウレート 0.2 重量部
ニ。メチルセロソルブアセテート 2000 重量部
つづいて、この上につぎの組成のシリコンゴ

ム組成物を塗布し、1200、2分加熱硬化して厚さ2.2μのシリコンゴム層を設けた。

イ、ジメチルポリシロキサン(分子量約8万、末端OH基) 100重量部
ロ、エチルトリアセトキシシラン 5重量部
ハ、ジブチルスズジアセテート 0.2重量部
ニ、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン 3重量部

ホ、"アイソパー" B 1650重量部

この上に、13μのポリプロピレンフィルムを保護カバーフィルムとしてラミネートした。

0.24mmのアルミ板に粘着剤を塗布したものを準備し、上記の画像形成用積層体の剥離可能な支持体を剥離しつつアルミ板上にラミネートする。画像形成はつぎの手順で行なう。

- Ⅰ、版全面にフラッシュ露光をする。
- Ⅱ、保護カバーフィルム上にネガフィルムを被圧密着して画像露光する。
- Ⅲ、保護カバーフィルムを剥離除去する。
- Ⅳ、少量のアミンを含む前処理液で版面を濡ら

す。約1分後、ゴムスキージーで版面の液を除去する。

Ⅴ、現像液(脂肪族炭化水素と極性溶剤の組合せ)に浸し、ブラッシュでこすり、画像部のシリコンゴム層を除去する。

一方、上記手順で、Ⅰの全面露光をやらず、Ⅱの画像焼付けをフラッシュ(短時間)露光で実施すると、露光部が非画像部となり、この版材はポジ型となる。

これらはいずれも湿し水不要平版オフセット印刷版として用いられる。

実施例1のようにアルミ/ゴムまたはフィルム/ゴムからなる複合基板を用いると平版直刷り版材がえられる。

4. 図面の簡単な説明

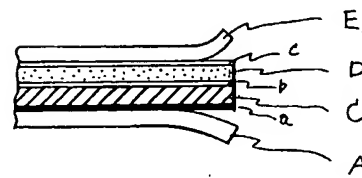
第1図および第2図は本発明の画像形成用積層体を表わす概略図である。

- A：剥離可能な支持体 B：支持体
C：画像形成用感光層 D：撥油性シリコンゴム層

- E：保護カバーフィルム a：粘着剤層
b：接着剤層 c：非粘着性ポリマ薄層

特許出願人 東レ株式会社

第1図



第2図

